

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **01143315 A**(43) Date of publication of application: **05.06.89**

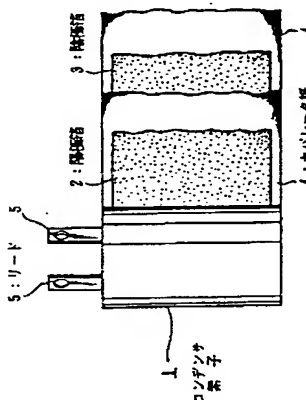
(51) Int. Cl

H01G 9/02
H01G 9/04
(21) Application number: **62302477**(71) Applicant: **NIPPON CHEMICON CORP**(22) Date of filing: **30.11.87**(72) Inventor: **ROPPONGI YASUNOBU****(54) ELECTROLYTIC CAPACITOR****(57) Abstract:**

PURPOSE: To prevent corrosion of an electrolytic capacitor by chlorine, by including one or more kinds of compounds selected from an apatite group represented by a specific formula in the electrolytic capacitor.

CONSTITUTION: A separator 4 is interposed between an anode electrode 2 and a cathode electrode 3 and a capacitor element 1 impregnated with an electrolyte is housed in an outer packaging member to form an electrolytic capacitor. One or more kinds of compounds selected from an apatite group represented by a formula $A_5(XO_4)_3Z_9$, (where $A=Ca, Pb$; $X=As, P, V$; $Z=OH, F$), are contained in the electrolytic capacitor. Then, hydroxyl group or fluorine corresponding to Z in the formula is replaced with chlorine. The chlorine is strongly caught in the apatite compound and never isolated again. As a result, chlorine ions in the electrolytic capacitor are reduced and corrosion of Al of the electrode can be prevented.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio



⑫ 公開特許公報(A)

平1-143315

⑬ Int.Cl.⁴

H 01 G 9/02
9/04

識別記号

3 0 1

庁内整理番号

7924-5E
7924-5E

⑭ 公開 平成1年(1989)6月5日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 電解コンデンサ

⑯ 特 願 昭62-302477

⑰ 出 願 昭62(1987)11月30日

⑱ 発 明 者 六 本 木 康 伸 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1 日本ケミコン株式会社内

⑲ 出 願 人 日本ケミコン株式会社 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

明 細 書

1. 発明の名称

電解コンデンサ

2. 特許請求の範囲

(1) 陽極電極、陰極電極間にセパレータを介在させ、電解液を含浸したコンデンサ素子を、外装部材内部に収納してなる電解コンデンサにおいて、前記電解コンデンサ内部に一般式



ただし(A=Ca, Pb; X=As, P, V;
Z=OH, F)

であらわされる炭灰石群から選ばれた化合物の一種もしくは二種以上を含有させたことを特徴とする電解コンデンサ。

(2) 炭灰石群の化合物は、コンデンサ素子の電極またはセパレータに塗布等の手段によって固着されているところの特許請求の範囲第(1)項記載の電解コンデンサ。

(3) 炭灰石群の化合物は、コンデンサ素子中の電解液に混合されているところの特許請求の範囲

第(1)項記載の電解コンデンサ。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は電解コンデンサの改良に係り、特に電解コンデンサの耐腐蝕特性の改善に関する。

(従来の技術)

電解コンデンサは、アルミニウム、タンタルなどの皮膜形成性金属を陽極に用い、この陽極表面に誘電体となる絶縁性の酸化皮膜を陽極酸化処理等により形成し、陰極として酸化皮膜のない同種もしくは他の金属を対抗配置し、これら電極間に紙、多孔質プラスチックなどのセパレータを介在させて巻回あるいは、層状に重ね合わせてコンデンサ素子を形成している。

図面は、一般的な巻回構造のアルミニウム電解コンデンサの素子構造を例示したもので、帯状のアルミニウム陽極箔1はその表面が拡面化のためのエッチング処理が施されるとともに、その上面に陽極酸化処理により、誘電体酸化皮膜層が形成されている。

そしてこの陽極箔 2 に対抗させて、同様に帯状のアルミニウム陰極箔 3 が配置され、これら陽極箔 2、陰極箔 3 の間に前記電極箔より僅かに幅の広いセパレータ紙 4 が挟み込まれて円筒状に巻回されてコンデンサ素子 1 が形成されている。なおリード 5 は、コンデンサ素子 1 の電極箔 2、3 と外部との電氣的接続をおこなうために、各々の電極箔に取りつけられ、コンデンサ素子 1 の巻回端面から引き出されたものである。

このコンデンサ素子 1 に電解液を含浸し、外部への電極引出し手段を設けたうえ、金属、樹脂等の外装ケースあるいは、樹脂モールド等の手段で外装が施され、電解コンデンサとなる。

電解コンデンサは、誘電体が陽極の皮膜形成性金属の表面に形成された酸化皮膜であり、電解液がこの酸化皮膜と接触して、コンデンサの機能を保持することになる。つまり、電解液が真の陰極として機能している。また、電解液はこの酸化皮膜の劣化部分に作用して、皮膜を修復させる機能を有している。このことは、酸化皮膜と電解液の接触

面で常に局所的に陽極酸化反応が常におこなわれているといえる。

ところがこの陽極酸化反応の部位に塩素イオンが存在すると、アルミニウムは塩素と化合し塩化アルミニウムとなり、さらに加水分解して水酸化アルミニウムが形成される。そして塩素イオンはあたかも触媒のように作用してアルミニウムの腐蝕を進行させ、漏れ電流の増加、内圧上昇等特性劣化に始まり、ついには内部リードの断線等により電解コンデンサの機能を全く損ねてしまうことになる。

〔発明が解決しようとする問題点〕

このため電解コンデンサの内部は、塩素の存在を極力排除しなければならない。しかしながら、塩素は電極箔のエッチング処理を、塩酸あるいは塩化ナトリウム水溶液中でおこなうので、完全な塩素の除去は極めて難しい。そして封口部材に用いられる各種のゴム等からなる弾性体の中に不純物として混入していることもある。また製造工程中で塩素イオンの侵入する可能性もある。さらに

3

は電解コンデンサは、印刷配線基板上に半田により取り付けられるが、この半田付け後の基板洗浄に、トリクロロエタン等のハロゲン系洗浄剤を使用するので、残存洗浄剤が電解コンデンサの封口部分やリード引き出し部分から内部に浸透し、腐蝕発生の原因となることもある。従って、信頼度の高い電解コンデンサを得るには、腐蝕を抑制するための手段が必要となる。

この対策として、従来から電解コンデンサの封口部材に塩素を全く含まない高価な材料を用いたり、封口部材の外部を樹脂で二重に封止することなどが検討されているが、いずれも値段が高くなったり、製造工程が複雑になったりしてあまり実用的でない。

また電解コンデンサの内部にある塩素イオンを捕捉し、他の無害な物質に置き代えてしまおうという試みもある。このようなものとして、例えば特開昭61-156716号のようにビスマス酸化物を含有させたものや、特開昭61-156717号のようにビスマス酸塩とアンチモン酸を含有させたものなど

4

がある。しかしこれらの塩素イオン捕捉剤は、電解コンデンサの電解液中に磷酸あるいは磷酸塩などとして含まれる磷イオンが存在すると、この磷イオンも同時に捕捉してしまうので、有害な塩素イオンの捕捉が十分におこなえないという欠点があった。

近年電解コンデンサはますます高い信頼性が要求されるようになっており、しかも使用する温度範囲も拡大されている。また電解コンデンサの大半は印刷配線基板へ取り付けられ、ハロゲン系の洗浄剤で洗浄されることが多い。このため塩素による腐蝕防止には、より高度のものが求められている。

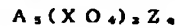
この発明の目的は、従来のこのような技術背景に対し、内部残存あるいは外部から侵入する塩素選択的に捕捉し、塩素による腐蝕発生をより高度に防止し、従来以上に信頼度の高い電解コンデンサを得ることにある。

〔問題点を解決するための手段〕

この発明は、陽極電極、陰極電極間にセパレー

6

タを介在させ、電解液を含浸したコンデンサ素子を、外装ケース内部に収納してなる電解コンデンサにおいて、前記電解コンデンサ内部に一般式



ただし ($A = Ca, Pb; X = As, P, V;$
 $Z = OH, F$)

であらわされる燐灰石群から選ばれた化合物の一種もしくは二種以上を含有させたことを特徴としている。

燐灰石群の化合物は通常電解液等に溶解しないので、微細な粉末状としたものを、水や各種の有機溶媒に分散させ、コンデンサ素子の電極またはセパレータに塗布し、水や溶媒を蒸発させるなどの手段で付着させてもよい。

またコンデンサ素子に含浸する電解液にあらかじめ混合、分散させておいて用いてもよい。

〔作 用〕

電解コンデンサの内部に含有される燐灰石群の化合物は、一般式として $A_3(XO_4)_2Z$ の形をしており、式中の Z にあたる水酸基 (OH)、フ

ッ素 (F) が、塩素 (Cl) と置き代わる。そして置き換えられた塩素は燐灰石化合物中に強固に捕捉されて再び遊離することがない。この結果電解コンデンサ内部の塩素イオンが減少し、電極のアルミニウムの腐蝕を防止できる。

また水酸基やフッ素は、選択的に塩素と置き代わるので、従来のビスマス化合物やアンチモン酸のように、燐イオンを捕捉してしまい塩素イオンの捕捉能力が低下することもない。

この発明で用いることのできる燐灰石群の具体的な化合物を例示すると、 $Ca_3(PO_4)_2(OH)$ 、 $Ca_3(PO_4)_2F$ 、 $Pb_3(PO_4)_2(OH)$ 、 $Pb_3(PO_4)_2F$ 、 $Ca_3(VO_4)_2(OH)$ 、 $Pb_3(VO_4)_2F$ などがある。これらの化合物は単体のみでなく、二種あるいはそれ以上の混合物であってもよい。

なお燐灰石群の中には、一般式の Z 部分に最初から塩素が取り込まれた塩素燐灰石もあるが、この発明の場合には、塩素捕捉の目的からして塩素燐灰石については適当でない。

7

〔実施例〕

次にこの発明を実施例に基づいて説明する。まずこの発明で用いる燐灰石群の化合物が、塩素イオンの捕捉をおこなう能力の確認をおこなった実験例を示す。

実験は、 N,N -ジメチルフォルムアミドにマレイン酸およびトリエチルアミンを溶解した電解コンデンサ用電解液 (電解液 A)、およびこの電解液にさらに燐酸を添加して燐イオンが存在するように調整した電解液 (電解液 B) に、一定量の塩素イオンを存在させ、ここに燐灰石群化合物を入れて所定時間放置後の塩素イオンの濃度変化を調べた。

実験条件は、前記の電解液 A、B とも塩素イオン濃度が 100ppm になるように塩化ナトリウムを添加した。また電解液 B の燐イオン濃度は約 200ppm である。この中に第 1 表に示す各化合物を粉末状態でいずれも電解液に対して 5 wt% の割合で添加し、60℃ で 20 時間放置後の塩素イオン残量を測定したものである。なお添加した各化合物は電解液

8

に不溶のため、2 時間毎に攪拌をおこなった。

第 1 表

添 加 化 合 物	残留塩素イオン量 (ppm)	
	電解液 A	電解液 B
な し	100	99
ビスマス酸ナトリウム	44	80
$Ca_3(PO_4)_2(OH)$	25	21
$Ca_3(PO_4)_2F$	30	33
$Ca_3(VO_4)_2(OH)$	24	24
$Pb_3(VO_4)_2F$	36	38

これら実験例からわかるように、燐灰石群の化合物を添加した電解液は、当初 100ppm に調整した塩素イオン濃度が、所定時間経過後にいずれも三分の一ないし四分の一程度以下まで低下しており、塩素イオンが燐灰石群の化合物に捕捉されたことを示している。また比較の例として挙げたビスマス酸ナトリウムも塩素捕捉に効果のあることがわかるが、燐イオンを含む電解液 B においてはその捕捉能力が著しく低下していることがわかる。

次に実際の電解コンデンサを製作して、腐蝕の抑制効果について調べた結果を示す。

製作した電解コンデンサは、帯状のアルミニウム電極をセパレータ紙とともに巻回した通常の電解コンデンサで、定格電圧63V、静電容量10μF、外形寸法10φ×12.5mmのものである。そしてこの発明の実施例については、マニラ繊維紙からなるセパレータ紙の表面に、粉末状の炭灰石群の化合物に水を加えてスラリー状にしたものを塗布し、乾燥させてから電極箔とともに巻回してコンデンサ素子とした。

使用電解液は、N,N-ジメチルフォルムアミド-マレイン酸系の電解液で、組成は次のとおりである。

N,N-ジメチルフォルムアミド	83wt%
マレイン酸	9wt%
トリエチルアミン	7wt%
磷酸	1wt%

この電解液に塩化ナトリウムを溶解して、塩素イオンで100ppmの濃度になるように調整した。こ

の電解液を前記コンデンサ素子に含浸後、外装ケースに収納し、開口部を封口部材で密封して電解コンデンサを完成させた。

この電解コンデンサを110℃で63Vの電圧を印加して寿命試験をおこない、腐蝕の発生割合をみた。また比較例として、塗布をおこなわないものと、ビスマス酸ナトリウムを塗布したものとを挙げた。なおいずれの例も電解コンデンサを20個ずつ用いて寿命試験をおこなった。この結果を、第2表に示す。

【 以下の本頁余白 】

1 1

1 2

第2表

例	塗布化合物	腐食発生率	
		500時間	1000時間
比較例 1	なし	12/20	20/20
比較例 2	ビスマス酸ナトリウム	0/20	2/20
本発明例 1	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})$	0/20	0/20
本発明例 2	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{F}$	0/20	0/20
本発明例 3	$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})$	0/20	0/20
本発明例 4	$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2\text{F}$	0/20	0/20
本発明例 5	$\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2(\text{OH})$	0/20	0/20

この結果から明らかなように、この発明の炭灰石群化合物をセパレータ紙に塗布した実施例は、1000時間の寿命試験経過後もいずれからも腐蝕の発生が見られず腐蝕抑制に効果があることがわかる。

〔発明の効果〕

以上述べたようにこの発明によれば、電解コンデンサの塩素による腐蝕を抑制するので、腐蝕による漏れ電流の増加、内部リードの断線、封口部

の開弁等の電解コンデンサにとって致命的な事故の発生を防止することができ、極めて信頼度の高い電解コンデンサを得ることができる。

また塩素を選択的に捕捉できるので、電解液に炭が含まれていてもその捕捉能力が低減することもない。

4. 図面の簡単な説明

図面は、巻回構造の電解コンデンサ素子をあらわした、説明図である。

1…コンデンサ素子、2…陽極箔、3…陰極箔、4…セパレータ紙、5…リード。

特 許 出 願 人
日本ケミコン株式会社

図 面

